

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月27日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-282670  
Application Number:

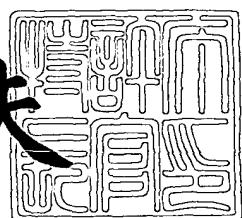
[ST. 10/C] : [JP2002-282670]

出願人 旭化成株式会社  
Applicant(s):

2003年 8月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065155

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020773

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 71/12

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

【氏名】 中橋 順一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式会社内

【氏名】 村上 史樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高周波数低誘電正接材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリフェニレンエーテル樹脂からなることを特徴とする 1 G Hz 以上の周波数領域で使用される部品用樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂からなることを特徴とする 1 G Hz 以上の周波数領域で使用される部品用樹脂組成物。

【請求項 3】 更に縮合磷酸エステルを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 縮合磷酸エステルが、レゾルシンと 2, 6-キシレノールから合成される縮合磷酸エステルである請求項 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 更にホスファゼン化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 更にシリコン樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波数領域で使用される部品用の樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、大量の情報量通信の必要性や、情報処理速度向上の必要性から、1 G Hz 以上の高周波数領域が使用されるようになってきた。

一方、これまで電子材料、例えばプリント基板材料や封止材料などには、エポキシ樹脂、紙フェノールなどが使用されてきた。（特許文献 1）ところが、1 G Hz 以上の高周波数領域では、これら材料は誘電損失や誘電率が大きく、伝送損失が大きくなつて誤作動の原因になつたり、伝送速度が十分に上げられないといった不具合があり、これらの問題がない材料が求められていた。

また要求がますます強くなつてきている周波数 1 G Hz 以上の高周波数領域に

においては、エポキシ樹脂は誘電率や誘電正接が高く、伝送速度が遅い、伝送損失が大きいなどの問題があった。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開昭49-35474号公報

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

1 GHz 以上の周波数領域で使用した場合、誘電正接、誘電率が低く、従って伝送損失を少なく、伝送速度を速くできる高耐熱・高寸法安定な材料を提供することが課題である。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

1 GHz 以上の周波数領域で使用した場合、伝送損失を少なく、伝送速度を速くできる材料を得るべく鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル樹脂あるいはポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂からなることを特徴とする樹脂組成物が、目的を達成できる材料であることを見いだし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、

1. ポリフェニレンエーテル樹脂からなることを特徴とする 1 GHz 以上の周波数領域で使用される部品用樹脂組成物、
2. ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂からなることを特徴とする 1 GHz 以上の周波数領域で使用される部品用樹脂組成物、
3. 更に縮合燐酸エステルを含有することを特徴とする上記 1 または 2 記載の樹脂組成物、
4. 縮合燐酸エステルが、レゾルシンと 2, 6-キシレノールから合成される縮合燐酸エステルである上記 3 記載の樹脂組成物、
5. 更にホスファゼン化合物を含有することを特徴とする上記 1 または 2 記載の樹脂組成物および
6. 更にシリコン樹脂を含有することを特徴とする上記 1 または 2 記載の樹脂組成物

である。

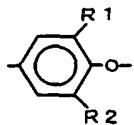
### 【0006】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるポリフェニレンエーテル樹脂としては、一般式 (I) 及び／または (II) で表される繰り返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体が用いられる。

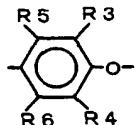
### 【0007】

#### 【化1】



### 【0008】

#### 【化2】



### 【0009】

(ここで、R1、R2、R3、R4、R5、R6は独立に炭素1～4のアルキル基、アリール基、水素を表す。但し、R5、R6は同時に水素ではない。)

### 【0010】

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒ

ドロキシエチル-1, 4-フェニレン) エーテル等のホモポリマーが挙げられる。この中で、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン) エーテルが好ましく、特開昭63-301222号公報等に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテルは特に好ましい。

### 【0011】

ポリフェニレンエーテル共重合体とは、フェニレンエーテル構造を主単量単位とする共重合体である。その例としては、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと0-クレゾールとの共重合体あるいは2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノール及び0-クレゾールとの共重合体等がある。

本発明においては、ポリフェニレンエーテル樹脂の一部または全部に、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、水酸基、無水ジカルボキル基などの反応性官能基を、グラフト反応や、共重合など何らかの方法で導入した変性ポリフェニレンエーテル樹脂も本発明の目的を損なわない範囲で、使用できる。

### 【0012】

ポリフェニレンエーテル樹脂の一部又は全部を、不飽和カルボン酸又はその官能的誘導体で変性された変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されており、例えばラジカル開始剤の存在下または非存在下において、ポリフェニレンエーテル樹脂に不飽和カルボン酸やその官能的誘導体を溶融混練し、反応させることによって製造される。あるいは、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸やその官能的誘導体とをラジカル開始剤存在下または非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造される。

### 【0013】

不飽和カルボン酸又はその官能的誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-

ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドなど、さらにはアクリル酸、メタクリル酸などや、これらモノカルボン酸のエステル、アミドなどが挙げられる。また、飽和カルボン酸であるが変性ポリフェニレンエーテルを製造する際の反応温度でそれ自身が熱分解し、本発明で用いる官能的誘導体となり得る化合物も用いることができ、具体的にはリンゴ酸、クエン酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせて用いても良い。

#### 【0014】

本発明で用いられるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共に重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。

スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられ、最も好ましいのはスチレンである。また、スチレン系化合物と共に重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに使用される。共重合可能な化合物の使用量は、スチレン系化合物との合計量に対して20重量%以下が好ましく、さらに好ましくは15重量%以下である。

#### 【0015】

また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体あるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。具体的には特に、ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。また、不飽和ゴム質重合体を用いる場合に、部分的に水添したゴムを用いることは好ましい。該スチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレンおよびゴム補強ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）およびゴム補強スチレン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）、その他のスチレン系共重合体等が挙げられる。特に好ましいのは、ポリスチレンおよびゴ

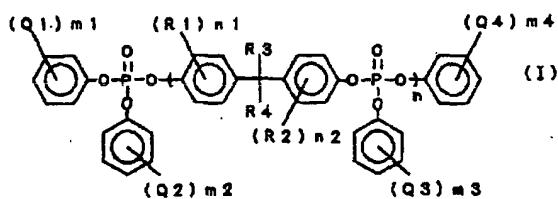
ム変性ポリスチレンである。

ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂に、更に縮合磷酸エステル、ホスファゼン化合物またはシリコン樹脂を配合することにより、本発明の効果を更に高めることができる。

本発明でいう縮合磷酸エステルとは、下記構造式を有する磷酸化合物である。

【0016】

【化3】



【0017】

(ここで、Q1、Q2、Q3、Q4は、独立に炭素数1から6のアルキル基を表す。R1、R2、R3、R4は独立に水素、またはメチル基を表す。nは1以上の整数を表す。n1、n2は独立に0から2の整数を表す。m1、m2、m3、m4は、独立に0から3の整数を示す。)

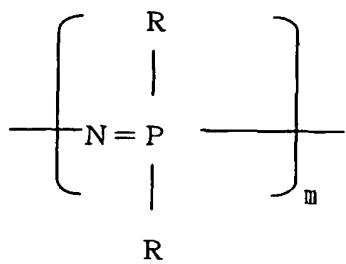
縮合磷酸エステルの中で、ビスフェノールAとフェノールを原料として合成される縮合磷酸エステル、ビスフェノールAまたはレゾルシンと2, 6-キシレノールを原料として得られる縮合磷酸エステルは好ましい。

【0018】

ホスファゼン化合物は下記構造式を有する公知の化合物であり、例えばJames E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West著、“Inorganic Polymers” Prentice-Hall International, Inc., 1992, p61-p140に記載されている。

【0019】

## 【化4】



## 【0020】

(式中mは正の整数。Rは、酸素、硫黄を含有していても良いアルキルもしくはアリール炭化水素残基)

これらホスファゼン化合物を得るための参考文献および合成例は、特公平3-73590号公報、特開平9-71708号公報、特開平9-183864号公報および特開平11-181429号公報等に開示されている。

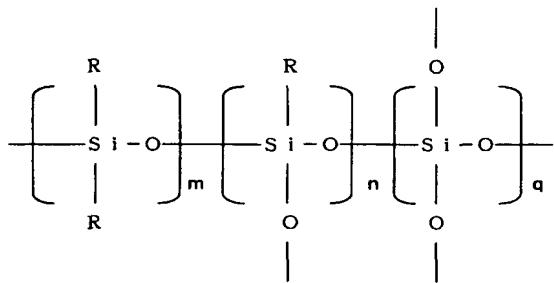
## 【0021】

ホスファゼン化合物の例としては、フェノキシホスファゼン、アルコキシホスファゼン、フェノキシアルコキシホスファゼン、アルキル置換フェノキシホスファゼン、フェニルホスファゼン、アルキルホスファゼン、フェニルアルキルホスファゼン、アルキル置換フェニルホスファゼン及びこれら混合物などが例示できる。これらホスファゼン化合物は、環状であっても鎖状であっても良いが耐熱性の観点からは、環状が好ましい。

本発明でいうシリコン樹脂とは、下記化学式を有するオリゴマーもしくはポリマーである。

## 【0022】

## 【化5】



## 【0023】

(Rはフェニル基、炭素数1～5のアルキル置換基を有するフェニル基または炭素数1～10のアルキル基)

シリコン樹脂の重量平均分子量は600～15000のものが好ましい。シリコン樹脂の難燃化効果を高めるため、助剤を添加することは好ましい。助剤的具体的な例としては、メラム、タルクなどがある。

本発明組成物の好ましい成分配合比は、以下の通りである。

## 【0024】

ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂との配合比（重量）は、5／95～95／5、好ましくは10／90～90／10、さらに好ましくは20／80～80／20である。ポリフェニレンエーテル樹脂が5重量部より少ないと、組成物の耐熱性が低くなり、寸法安定性も低下し、好ましくない。ポリフェニレンエーテル樹脂が95重量部より多くなると誘電正接が高くなり好ましくない。ポリフェニレンエーテル樹脂は、難燃助剤としての効果も奏する。縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物、シリコン樹脂などの難燃剤の配合量は、本発明の樹脂組成物を難燃化するにたる量であれば特に制限されない。ポリフェニレンエーテル樹脂あるいは、ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂の合計100重量部に対して、1～40重量部、好ましくは5～30重量部、さらに好ましくは、10～20重量部である。

## 【0025】

本発明の樹脂組成物は、架橋して用いることもできる。架橋させる方法としては、例えばジビニルベンゼンを添加したり、予めPPEを変性してアリル基含有

PPEとしたりして、これを加熱して熱架橋反応によって架橋する方法、また、PPEを変性して、アミノ基、カルボキシル基、無水ジカルボキシル基、エポキシ基などを含有するPPEとし、これにポリアミン、ポリカルボン酸、その他の架橋剤を添加して架橋する方法などがある。

### 【0026】

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、一般に樹脂に添加される添加剤を添加することができる。例えば、ガラス纖維、ガラスフレーク、カオリンクレー、タルク、マイカ等の無機充填剤やその他の纖維状、非纖維状補強剤。また、耐衝撃付与剤としてゴム状重合体、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体およびそれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー。更に他の特性を付与するため、または本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、離型剤、染顔料、あるいはその他の樹脂を添加することができる。また、従来から知られた各種難燃剤および難燃助剤、例えば結晶水を含有する水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、ホウ酸亜鉛化合物、スズ酸亜鉛化合物、さらにはシリカ、カオリンクレー、タルクなどの無機ケイ素化合物を添加して更なる難燃性の向上も可能である。

### 【0027】

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定するものではない。熱可塑性樹脂においては、2軸押出機、1軸押出機、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。その中でも押出機による混合が、生産性の面で好ましい。混合温度は、ベース樹脂の好ましい加工温度に従えばよい。

本発明組成物は、1GHz以上の周波数領域で使用される部品用材料であり、具体的には、プリント配線板、半導体用封止剤、アンテナ材、筐体、構造体、電線被覆などで、1GHz以上の周波数の電気信号を扱う環境下に使う部品用材料である。1GHz以上要求される用途分野は、情報通信関係では、携帯電話、ETC、ナビゲーションシステム、家電・OA無線システムなど、情報処理関係で

は、高速演算するコンピュータなどがある。

### 【0028】

#### 【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。

実施例および比較例で用いた各成分は以下のものである。

##### ・ポリフェニレンエーテル (PPE)

30℃のクロロホルム溶液で測定した $\eta_{sp}/c$ が0.54のポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル。

##### ・ゴム補強ポリスチレン (HIPS)

ゴム含量9%、30℃、トルエン溶液で測定したマトリックスポリスチレンの $\eta_{sp}/c$ が0.64、体積平均ゴム粒子径が1.5μmのゴム補強ポリスチレン。

##### ・ポリスチレン (PS)

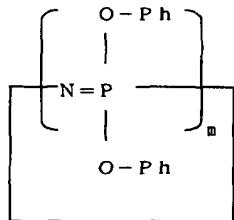
トルエン溶液で測定した $\eta_{sp}/c$ が、0.8のポリスチレン

##### ・フェノキシホスファゼン

下記化学式(1)においてm=3が93.6wt%、m=4が4.0wt%、  
m≥5が2.4wt%であるようなフェノキシホスファゼン

### 【0029】

#### 【化6】



### 【0030】

(式中mは3または4。Phはフェニル基。)

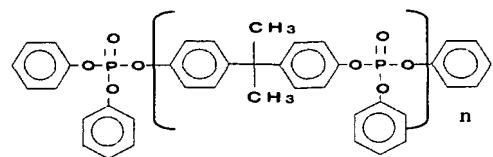
##### ・ビスフェノールAとフェノールを原料として合成される縮合リン酸エステル

下記化学式において、n=3である化合物を85.3wt%、n=4である化

合物を12.6wt%含有する縮合リン酸エステル

【0031】

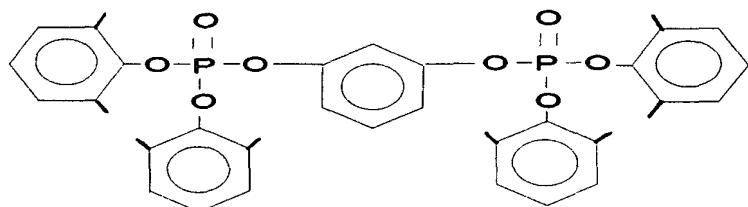
【化7】



【0032】

・レゾルシンと2,6-キシレノールを原料として合成される縮合リン酸エステル

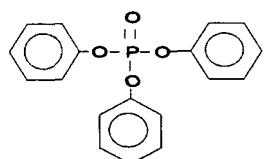
【0033】  
【化8】



【0034】

・トリフェニルホスフェート (TPP)

【0035】  
【化9】



【0036】

・シリコンオリゴマーとメレムの混合物

側鎖が、フェニル基とプロピル基（2:1）からなっており、重量平均分子量

が約1800であるシリコンオリゴマーとメレムの1：1混合物

### 【0037】

実施例、比較例における評価は以下の通り行った。

#### (1) 誘電特性

樹脂組成物ペレットを射出成形して厚み2mmの成形片を成形し、誘電特性測定装置にて、誘電正接、誘電率を測定した。

#### (2) 耐熱性

ASTM D648に従い、熱変形温度(HDT)を測定した。

#### (3) 機械的物性

ASTM D256に従って、IZOD衝撃強度を、ASTM D638に従って引張強度(TS)を測定した。

#### (4) 難燃性

UL-94 垂直燃焼試験に基づき、1/16インチ厚みの射出成形試験片を用いて測定し、10回接炎時の平均燃焼時間と燃焼時の滴下物による脱脂綿着火の有無を評価した。

### 【0038】

#### 【実施例1～6、比較例1、2】

各成分を表1、表2に示す割合で混合し、加熱シリンダーの最高温度を300℃に設定したスクリュー直径25mmの二軸押出機に供給して、スクリュー回転数300r.p.mで溶融混合し、ストランドを冷却裁断して樹脂組成物ペレットを得た。次に、得られた樹脂組成物ペレットを、射出成形により240～290℃にて物性試験片を成形し、上記試験法により物性試験を行い、表1、2の結果を得た。

表2の難燃性試験の結果、滴下による脱脂綿の着火はなかった。

### 【0039】

【表1】

		単位	実施例1	実施例2	比較例1
組成	PPE	重量部	56	100	0
	HIPS	〃	34	0	0
	PS	〃	10	0	100
誘電正接	1GHz	—	0.0007	0.0010	0.00019
	2GHz	—	0.0009	0.0013	0.00019
	3GHz	—	0.0010	0.0016	0.00020
	4GHz	—	0.0011	0.0019	0.00020
	5GHz	—	0.0011	0.0021	0.00021
	6GHz	—	0.0012	0.0022	0.00021
	7GHz	—	0.0012	0.0024	0.00022
	8GHz	—	0.0013	0.0025	0.00022
	9GHz	—	0.0013	0.0026	0.00023
	10GHz	—	0.0013	0.0026	0.00024
誘電率	1GHz	—	2.59	2.54	2.42
	2GHz	—	2.59	2.56	2.42
	3GHz	—	2.58	2.57	2.42
	4GHz	—	2.58	2.58	2.43
	5GHz	—	2.58	2.59	2.43
	6GHz	—	2.58	2.59	2.43
	7GHz	—	2.58	2.59	2.44
	8GHz	—	2.58	2.59	2.44
	9GHz	—	2.58	2.59	2.44
	10GHz	—	2.57	2.59	2.44
熱的物性	HDT	°C	134	186	90

【0040】

【表2】

			実施例3	実施例4	実施例5	比較例2	実施例6
組成	PPE	重量部	50	50	50	50	50
	HIPS	"	30	30	30	30	30
	PS	"	9	9	9	9	9
	FR1	"	11	-	-	-	-
	FR2	"	-	11	-	-	-
	FR3	"	-	-	11	-	-
	FR4	"	-	-	-	11	-
	FR5	"	-	-	-	-	11
誘電正接	1GHz	-	0.0026	0.0006	0.0029	0.0052	0.0019
	2GHz	-	0.0028	0.0009	0.0030	0.0054	0.0023
	3GHz	-	0.0029	0.0011	0.0031	0.0055	0.0027
	4GHz	-	0.0030	0.0012	0.0032	0.0056	0.003
	5GHz	-	0.0030	0.0013	0.0032	0.0056	0.0032
	6GHz	-	0.0030	0.0013	0.0032	0.0056	0.0034
	7GHz	-	0.0030	0.0013	0.0032	0.0056	0.0035
	8GHz	-	0.0030	0.0013	0.0032	0.0055	0.0036
	9GHz	-	0.0030	0.0013	0.0031	0.0055	0.0037
	10GHz	-	0.0030	0.0012	0.0031	0.0054	0.0037
誘電率	1GHz	-	2.59	2.54	2.59	2.62	2.65
	2GHz	-	2.59	2.56	2.60	2.62	2.66
	3GHz	-	2.58	2.57	2.60	2.63	2.66
	4GHz	-	2.58	2.58	2.61	2.63	2.66
	5GHz	-	2.58	2.59	2.61	2.63	2.66
	6GHz	-	2.58	2.59	2.61	2.63	2.66
	7GHz	-	2.58	2.59	2.61	2.63	2.66
	8GHz	-	2.58	2.59	2.61	2.63	2.66
	9GHz	-	2.58	2.59	2.61	2.63	2.66
	10GHz	-	2.57	2.59	2.61	2.62	2.66
難燃性	平均燃焼時間	秒	4.3	5.5	5.5	5.8	9.6
機械的物性	TS	kg/cm <sup>2</sup>	570	610	640	520	540
	IZOD	kg·cm/cm	15	12	16	19	10
熱的物性	HDT	°C	115	111	109	98	133

## 【0041】

## 【発明の効果】

本発明は、ハロゲンを含まず、難燃性に優れ、射出成形時の発煙、金型への難燃剤の付着等の問題点がない環境上好ましい、高度の難燃性を有する樹脂組成物を提供する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1 G H z 以上の周波数領域で使用され得る誘電特性がすぐれた樹脂組成物、ハロゲン非含有難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリフェニレンエーテル樹脂または、ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系樹脂と、必要に応じて縮合磷酸エステル、ホスファゼン化合物またはシリコン樹脂を添加してなる樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

特願 2002-282670

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 22日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成株式会社